

us 6,335,003 = 6a



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift
⑩ DE 42 41 118 A1

⑤1 Int. Cl. 5:
C08 G 18/38
A 61 K 47/34
A 61 K 7/11
A 61 K 7/075
// C08G 18/10,18/42,
18/60

②1 Aktenzeichen: P 42 41 118.1
②2 Anmeldetag: 7. 12. 92
④3 Offenlegungstag: 9. 6. 94

DE 42 41 118 A1

⑦1 Anmelder:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

⑦2 Erfinder:
Nguyen Kim, Son, Dr., 6944 Hemsbach, DE; Sanner,
Axel, Dr., 6710 Frankenthal, DE; Sperling-Vietmeier,
Karin, Dr., 6730 Neustadt, DE; Hoessel, Peter, Dr.,
6707 Schifferstadt, DE

⑤4 Verwendung von kationischen Polyurethanen und Polyharnstoffen als Hilfsmittel in kosmetischen und pharmazeutischen Zubereitungen

⑤7 Verwendung von kationischen Polyurethanen und Polyharnstoffen aus
(a) mindestens einem Diisocyanat, welches bereits vorher mit einer oder mehreren Verbindungen, die zwei oder mehrere aktive Wasserstoffatome pro Molekül enthalten, umgesetzt sein kann, und
(b) mindestens einem ein oder mehrere tertiäre, quartäre oder protonierte tertiäre Aminstickstoffatome enthaltenden Diol, primären oder sekundären Aminoalkohol, primären oder sekundären Diamin oder primären oder sekundären Triamin
mit einer Glasübergangstemperatur von mindestens 25°C und einer Aminzahl von 50 bis 200, bezogen auf die nicht quaternisierten oder protonierten Verbindungen, oder sonstigen Salzen dieser Polyurethane und Polyharnstoffe als Hilfsmittel in kosmetischen und pharmazeutischen Zubereitungen.

DE 42 41 118 A1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNESDRUCKEREI 04. 94 408 023/408

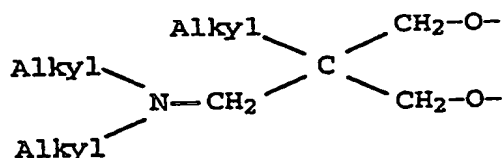
10/40

BEST AVAILABLE COPY

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von kationischen Polyurethanen und Polyharnstoffen als Hilfsmittel in kosmetischen und pharmazeutischen Zubereitungen. Da ein Teil dieser Verbindungen neue Stoffe sind, betrifft die Erfindung weiterhin diese neuen Polyurethane und Polyharnstoffe.

Polyurethane und Polyharnstoffe, die kationische Gruppen durch Einbau von quaternisierbaren oder protonierbaren tertiären Aminstickstoffatomen enthalten, sind bereits bekannt. So werden beispielsweise in der DE-A 20 19 324 (1) lichtechte Polyurethanionomere mit tertiärem oder quartärem Ammoniumstickstoff beschrieben, welche Struktureinheiten der Formel



aufweisen, wobei das Stickstoffatom quaternisiert oder protoniert vorliegen kann. Diese Polyurethanionomere werden für die verschiedenartigsten Anwendungsgebiete empfohlen, der Kosmetik- und der Pharmabereich werden jedoch nicht erwähnt.

Aus der DE-C 11 78 586 (2) sind Polyurethane auf der Basis von Polyhydroxyverbindungen mit einem Molekulargewicht von 400 bis 10.000 und Polyisocyanaten bekannt, wobei mindestens eine der Komponenten mindestens ein basisches tertiäres Aminstickstoffatom enthält. So wird in Beispiel 14 die Herstellung eines Polyurethans aus einem Adipinsäure-Hexandiol-Polyester, Toluylendiisocyanat, 1,4-Butandiol und einer geringen Menge an N-Methyldiethanolamin beschrieben. Für das Polyurethan aus Beispiel 14 errechnet sich eine Aminzahl von 27. Sie werden unter anderem auch als Haarfixiermittel empfohlen.

In der Kosmetik werden Haarbehandlungsmittel, die beispielsweise als Haarverfestiger oder Haarspray vorliegen, zum Festigen, Strukturverbessern und Formgeben der Haare verwendet. Die Haarbehandlungsmittel bestehen vorwiegend aus einer Lösung von filmbildenden Harzen oder synthetischen Polymeren. Bisher wurden in Haarbehandlungsmitteln hauptsächlich folgende Filmbildner verwendet: Schellack, Homo- und Copolymerisate des N-Vinylpyrrolidons, Copolymerisate von Vinylethern/Maleinsäurehalbestern, von (Meth)acrylsäure oder deren Estern und Amiden und Crotonsäure mit Vinylestern.

Die Haarbehandlungsmittel werden in Form von Lösungen, vorzugsweise als ethanolische Lösungen, durch Sprühen auf die Haare gebracht. Nach dem Verdampfen des Lösemittels werden die Haare an den gegenseitigen Berührungspunkten vom zurückbleibenden Polymer in der gewünschten Form gehalten. Die Polymeren sollen einerseits so hydrophil sein, daß sie aus dem Haar ausgewaschen werden können, andererseits sollen sie hydrophob sein, damit die mit den Polymeren behandelten Haare auch bei hoher Luftfeuchtigkeit ihre Form behalten und nicht miteinander verkleben.

Die bisher bekannten polymeren Filmbildner wie Polyvinylpyrrolidone zeigen jedoch meistens als Nachteil eine zu hohe Wasseraufnahme bei erhöhter Luftfeuchtigkeit. Diese Eigenschaft führt u. a. zu einem unerwünschten Verkleben der Haare und zu einem Verlust der Festigkeit und damit einem Zusammenbruch der Haarfrisur. Wird andererseits die Widerstandsfähigkeit gegen hohe Luftfeuchtigkeit verbessert, z. B. bei Copolymerisaten aus N-Vinylpyrrolidon und Vinylacetat, so leidet darunter die Elastizität des Films und die Sprödigkeit dieser Filme kann nach der Haarbehandlung sogar zu einem unangenehmen Stauben und einem schuppigen Belag führen. Außerdem wird vor allem die Auswaschbarkeit bei der Reinigung der Haare sehr erschwert. Die obengenannten synthetischen Haarbehandlungsmittel sind aufgrund ihrer hydrolysebeständigen C—C-Kette biologisch nicht abbaubar. Schellack ist dagegen biologisch abbaubar, hat aber viele Nachteile. So sind seine Eigenschaften als Haarbehandlungsmittel im Vergleich zu den Homo- und Copolymerisaten des N-Vinylpyrrolidons schlechter, insbesondere bezüglich der Klebrigkeit, Wasserlöslichkeit und Steifigkeit. Da Schellack ein Naturprodukt ist, sind seine Eigenschaften starken Schwankungen unterlegen.

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, Hilfsmittel für kosmetische und pharmazeutische Zubereitungen bereitzustellen, die die geschilderten Nachteile des Standes der Technik nicht mehr aufweisen.

Demgemäß wurde die Verwendung von kationischen Polyurethanen und Polyharnstoffen aus

- a) mindestens einem Diisocyanat, welches bereits vorher mit einer oder mehreren Verbindungen, die zwei oder mehrere aktive Wasserstoffatome pro Molekül enthalten, umgesetzt sein kann, und
- b) mindestens einem ein oder mehrere tertiäre, quartäre oder protonierte tertiäre Aminstickstoffatome enthaltenden Diol, primären oder sekundären Aminoalkohol, primären oder sekundären Diamin oder primären oder sekundären Triamin

mit einer Glasübergangstemperatur von mindestens 25°C und einer Aminzahl von 50 bis 200, bezogen auf die nicht quaternisierten oder protonierten Verbindungen, oder sonstigen Salzen dieser Polyurethane und Polyharnstoffe als Hilfsmittel in kosmetischen und pharmazeutischen Zubereitungen gefunden.

Als Verbindungen der Gruppe (a) kommen insbesondere C₂- bis C₈-Alkylendiisocyanate, z. B. 1,2-Ethylendiisocyanat, 1,4-Butylendiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat oder Octamethylendiisocyanat, C₅- bis C₁₀-Cycloalkylendiisocyanate, z. B. 1,3-Cyclopentylendiisocyanat, 1,3- oder 1,4-Cyclohexylendiisocyanat oder Isophorondii-

socyanat, o-, m- oder p-Phenylendiisocyanat oder (C₁- bis C₄-Alkyl)phenylendiisocyanat, z. B. Toluylendiisocyanat, in Betracht. Diese Diisocyanate können bereits vorher mit einer oder mehreren Verbindungen aus der Gruppe der Diole, Aminoalkohole, Diamine, Polyesterole, Polyamiddiamine und Polyetherole mit einem zahlen-
gemittelten Molekulargewicht von jeweils bis zu 2000 umgesetzt sein, wobei bis zu 3 mol-% der letztgenannten
Verbindungen durch Triole oder Triamine ersetzt sein und die Diole und Aminoalkohole ein oder mehrere
tertiäre, quartäre oder protonierte tertiäre Aminstickstoffatome enthalten können.

Geeignete Diole sind beispielsweise Ethylenglykol, Propylenglykol, Butylenglykol, Neopentylglykol, Polyetherole wie Polyethylenglykole, Polypropylenglykole oder Polytetrahydrofurane, Blockcopolymerisate aus Ethylenoxid und Propylenoxid oder Blockcopolymerisate aus Ethylenoxid, Propylenoxid und Butylenoxid, die die Alkylenoxideinheiten statistisch verteilt oder in Form von Blöcken einpolymerisiert enthalten. Vorzugsweise
verwendet man aus der Gruppe der Diole und Polyetherole Ethylenglykol, Neopentylglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Pentaethylenglykol und Hexaethylenglykol.

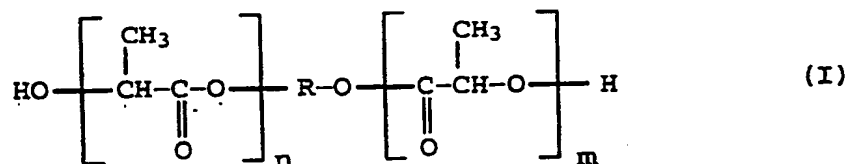
Geeignete Aminoalkohole sind beispielsweise 2-Aminoethanol, 2-(N-Methylamino)ethanol, 3-Aminopropanol oder 4-Aminobutanol.

Geeignete Diamine sind beispielsweise Ethylendiamin, Propylendiamin, 1,4-Diaminobutan und Hexamethyldiamin-1,6 sowie α,ω-Diamine, die durch Aminierung von Polyalkylenoxiden, insbesondere Polyethylenoxiden mit Ammoniak herstellbar sind.

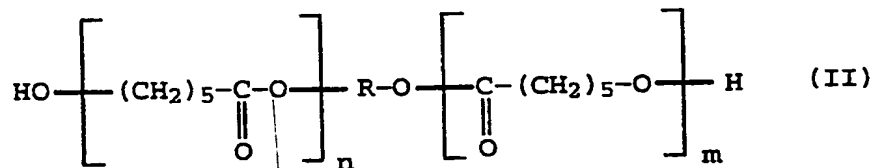
Als Polyesterole kommen solche in Betracht, die üblicherweise zur Herstellung von Polyurethanen eingesetzt werden, z. B. Umsetzungsprodukte aus Phthalsäure und Diethylenglykol, Isophthalsäure und Butandiol-(1,4), Isophthalsäure/Adipinsäure und Hexandiol-(1,6) sowie aus Adipinsäure und Ethylenglykol.

Zur Herstellung der Vorprodukte aus den Diisocyanaten und den Verbindungen mit aktiven Wasserstoffatomen kann man auch Mischungen dieser Verbindungen einsetzen, z. B. Mischungen aus einem Diol und einem Polyesterol, oder einem Diol und Polyetherolen. In den Mischungen können bis zu 3 mol-% der genannten Verbindungen durch Triole oder Triamine ersetzt sein. Geeignete Triole sind beispielsweise Glycerin, Trimethyloläthan oder Trimethylolpropan. Als Triamine eignen sich insbesondere Diethylentriamin oder Dipropylentriamin.

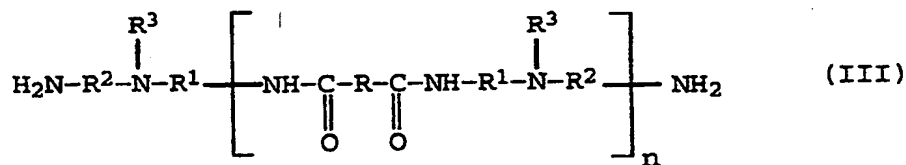
In einer bevorzugten Ausführungsform setzt man zur Herstellung der Vorprodukte als Verbindungen mit aktiven Wasserstoffatomen mindestens 5 mol-% eines Poly(milchsäureesterdiols) der allgemeinen Formel I



eines Poly(ε-caprolactondiols) der allgemeinen Formel II



oder eines Polyamiddiamins der allgemeinen Formel III



in denen

R C₂- bis C₈-Alkylen, C₅- bis C₈-Cycloalkylen oder Phenylen bezeichnet,

R¹ und R² C₂- bis C₈-Alkylen bedeuten,

R³ für C₁- bis C₄-Alkyl, Phenyl oder C₇- bis C₁₀-Phenylalkyl steht und

n und m jeweils eine Zahl von 1 bis 30 bezeichnet,

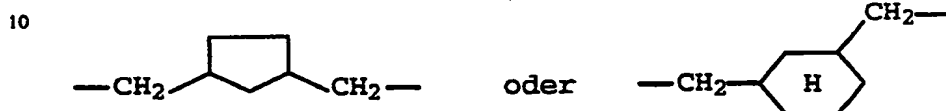
ein.

Als C₂- bis C₈-Alkylengruppen für R, R¹ und R² kommen vor allem 1,2-Ethylen, 1,3-Propylen, 1,4-Butylen und 2,2-Dimethyl-1,3-propylen, daneben aber auch 1,2-Propylen, 1,2-Butylen, 2,3-Butylen, Pentamethylen, Hexamethylen, Heptamethylen oder Octamethylen in Betracht.

Als C₅- bis C₈-Cycloalkylengruppen für R eignen sich vor allem die Gruppierung der Formel



5 daneben aber auch 1,3-Cyclopentylen, 1,3-Cyclohexylen, 1,4-Cyclohexylen, 1,4-Cycloheptylen oder Gruppierungen der Formeln



15 Als Phenylengruppe für R eignen sich o-, m- und vor allem p-Phenylen.

Als C₁- bis C₄-Alkylreste für R³ und auf für die (C₁- bis C₄-Alkyl)phenylendiisocyanate kommen vor allem Methyl und Ethyl, daneben aber auch n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec-Butyl und tert-Butyl in Betracht.

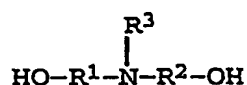
20 Als C₇- bis C₁₀-Phenylalkyl eignen sich insbesondere Benzyl und 2-Phenylethyl, daneben aber auch o-, m- und p-Methylbenzyl, 3-Phenylpropyl und 4-Phenylbutyl.

n und m bezeichnen vorzugsweise jeweils eine Zahl von 1 bis 15, insbesondere von 1 bis 7.

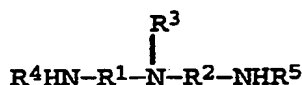
Ein gut geeignetes Beispiel für ein Polyamididiamin III ist das Kondensationsprodukt aus k mol Adipinsäure und (k + 1) mol N-Methyldipropylentriamin, wobei k für eine Zahl von 2 bis 5 steht.

25 Die Verbindungen der Gruppe (b) enthalten vorzugsweise Diole, Aminoalkohole, Diamine oder Triamine mit quartären oder protonierten Aminstickstoffatomen, da geladene N-Atome die Löslichkeit der erfindungsgemäß anzuwendenden Polyharnstoffe stark erhöhen.

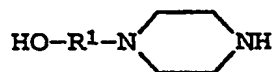
In einer bevorzugten Ausführungsform setzt man als Verbindungen der Gruppe (b) eine oder mehrere Verbindungen der allgemeinen Formeln IV bis XI



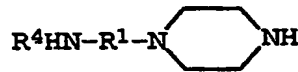
(IV)



(V)



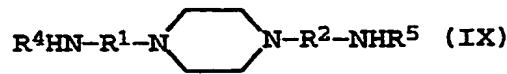
(VI)



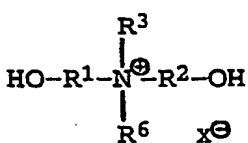
(VII)



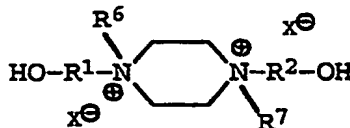
(VIII)



(IX)



(X)



(XI)

in denen

R¹ und R² C₂- bis C₈-Alkylen bedeuten,

R³, R⁶ und R⁷ für C₁- bis C₄-Alkyl, Phenyl oder C₇- bis C₁₀-Phenylalkyl stehen,

R⁴ und R⁵ Wasserstoff oder C₁- bis C₄-Alkyl bezeichnen und

X[⊖] für Chlorid, Bromid, Iodid, C₁- bis C₄-Alkylsulfat oder die halbe stöchiometrische Menge Sulfat steht,

ein. Dabei werden die Polyurethane bzw. Polyharnstoffe vor der erfindungsgemäßen Verwendung zweckmäßigerweise quaternisiert oder protoniert, wenn nicht schon eine quaternisierte oder protonierte Verbindung (b), z. B. X oder XI, verwendet wurde.

Für die einzelnen Bedeutungen von C₂- bis C₈-Alkylen, C₁- bis C₄-Alkyl und C₇ bis C₁₀-Phenylalkyl gilt das oben gesagte.

Wie bei der Herstellung von Polyurethanen und Polyharnstoffen üblich, kann man Kettenverlängerer verwenden. Geeignete Kettenverlängerer sind beispielsweise Hexamethyldiamin, Piperazin, 1,2-Diaminocyclohexan, 1,3-Diaminocyclohexan, 1,4-Diaminocyclohexan, Neopentandiamin und 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan.

Die beschriebenen Polyurethane und Polyharnstoffe sind vorzugsweise dadurch erhältlich, daß man die Reaktionspartner für die Diisocyanate unter einer Inertgasatmosphäre in einem inerten Lösemittel, z. B. Methylalkylketon bei Verbindung mit OH-Gruppen und Wasser oder einem Alkohol wie Ethanol bei Verbindungen mit NH-Gruppen, bei Temperaturen von 50 bis 130°C bei Verbindungen mit OH-Gruppen und 5 bis 30°C bei

Verbindungen mit NH-Gruppen mit den Diisocyanaten umgesetzt. Diese Umsetzung kann gegebenenfalls in Gegenwart von Kettenverlängerern durchgeführt werden, um Polyurethane bzw. Polyharnstoffe mit höheren Molekulargewichten herzustellen. Die Umsetzung kann durch Zugabe von Katalysatoren wie zinnorganischen Verbindungen, z. B. Dibutylzinndilaurat, insbesondere bei Reaktanden mit OH-Gruppen, beschleunigt werden. Wie bei der Herstellung von Polyurethanen üblich, werden die Reaktionspartner für die Diisocyanate und die Diisocyanate selbst zweckmäßigerweise im molaren Verhältnis von 0,8 bis 1,1 : 1 eingesetzt.

Die Aminzahl der Polyurethane bzw. Polyharnstoffe wird von der Zusammensetzung, insbesondere vom Anteil der Verbindungen mit tertiären, quartären oder protonierten tertiären Aminstickstoffatomen in der Mischung bestimmt. Die Aminzahl liegt vorzugsweise bei 65 bis 180, insbesondere bei 70 bis 170, besonders bevorzugt bei 75 bis 160 und ganz besonders bevorzugt bei 80 bis 150.

Bei der Herstellung der beschriebenen Polyurethane und Polyharnstoffe beträgt der Anteil der Verbindungen mit NH-Gruppen, bezogen auf die Menge der Verbindungen mit OH-Gruppen, in der Regel 35 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise 40 bis 100 Gew.-%, insbesondere 50 bis 100 Gew.-%.

Die Polyurethane und Polyharnstoffe haben üblicherweise K-Werte nach H. Fikentscher (bestimmt in 0,1gew.-%igen Lösungen in N-Methylpyrrolidon bei 25°C und pH 7) von 15 bis 100, vorzugsweise 20 bis 50.

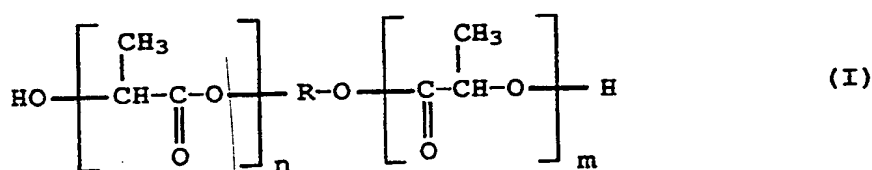
Die Glasübergangstemperatur der beschriebenen Polyurethane und Polyharnstoffe liegt üblicherweise bei 25 bis 140°C, wobei unter 25°C die Polyharnstoffe keine ausreichenden Filmbildungseigenschaften mehr aufweisen. Ein bevorzugter Bereich ist 50 bis 120°C. Die Glasübergangstemperatur kann nach ASTM D 3418 bestimmt werden.

Die beschriebenen Polyurethane und Polyharnstoffe sind aufgrund ihrer kationischen Gruppierungen, insbesondere beim Vorliegen von Ladungen, in der Regel leicht alkohol- und wasserlöslich oder zumindest ohne Zuhilfenahme von Emulgatoren in Alkohol und Wasser dispergierbar. Als Alkohole sind hier insbesondere kurzkettige Alkanole wie Methanol, Ethanol, iso-Propanol oder n-Propanol gemeint. Geladene kationische Gruppierungen lassen sich aus den vorliegenden tertiären Aminstickstoffatomen entweder durch Protonierung, z. B. mit Carbonsäuren wie Milchsäure, oder durch Quaternisierung, z. B. mit Alkylierungsmitteln wie C₁- bis C₄-Alkylhalogeniden oder -sulfaten in den Polyharnstoffen erzeugen. Beispiele solcher Alkylierungsmittel sind Ethylchlorid, Ethylbromid, Methylchlorid, Methylbromid, Dimethylsulfat und Diethylsulfat.

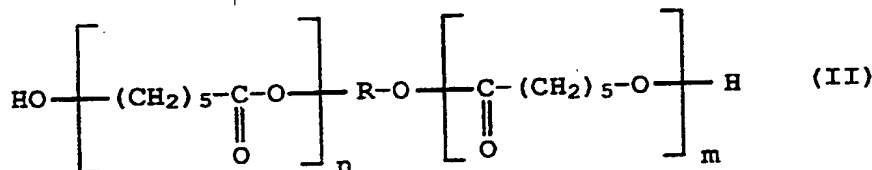
Da ein Teil der beschriebenen Polyurethane und Polyharnstoffe neue Stoffe darstellen, betrifft die vorliegende Erfindung weiterhin diese neuen Stoffe.

Demgemäß sind Gegenstand der vorliegenden Erfindung Polyurethane und Polyharnstoffe aus

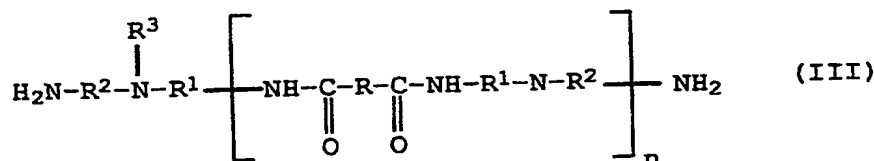
a) C₂- bis C₈-Alkylendiisocyanaten, C₅- bis C₁₀-Cycloalkylendiisocyanaten, Phenylendiisocyanaten oder (C₁- bis C₄-Alkyl)phenylendiisocyanaten, welche bereits vorher mit einer oder mehreren Verbindungen aus der Gruppe der Diole, Aminoalkohole, Diamine, Polyesterole, Polyamidamine und Polyetherole mit einem zahlengemittelten Molekulargewicht von jeweils bis zu 2000 umgesetzt sein können, wobei bis zu 3 mol-% der letztgenannten Verbindungen durch Triole oder Triamine ersetzt sein können, die Diole und Aminoalkohole ein oder mehrere tertiäre, quartäre oder protonierte tertiäre Aminstickstoffatome enthalten können und wobei mindestens 5 mol-% der mit den Diisocyanaten bereits vorher umgesetzten Verbindungen ein Poly(milchsäureesterdiol) der allgemeinen Formel I



ein Poly(ε-caprolactondiol) der allgemeinen Formel II



oder ein Polyamidamin der allgemeinen Formel III



in denen

R C₂- bis C₈-Alkylen, C₅- bis C₈-Cycloalkylen oder Phenylen bezeichnet,

R¹ und R² C₂- bis C₈-Alkylen bedeuten,

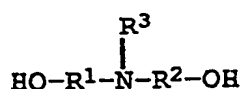
R³ für C₁- bis C₄-Alkyl, Phenyl oder C₇- bis C₁₀-Phenylalkyl steht und

n und m jeweils eine Zahl von 1 bis 30 bezeichnet,

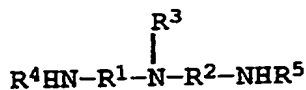
darstellen, und

b) mindestens einem ein oder mehrere tertiäre, quartäre oder protonierte tertiäre Aminstickstoffatome enthaltenden Diol, primären oder sekundären Aminoalkoholen, primären oder sekundären Diamin oder primären oder sekundären Triamin mit einer Glasübergangstemperatur von mindestens 25°C und einer Aminzahl von 50 bis 200, bezogen auf die nicht quaternisierten oder protonierten Verbindungen, und sonstige Salze dieser Polyurethane und Polyharnstoffe.

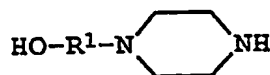
Insbesondere sind Gegenstand der vorliegenden Erfindung solche Polyurethane und Polyharnstoffe der oben bezeichneten Zusammensetzung, bei denen als Verbindungen der Gruppe (b) eine oder mehrere Verbindungen der allgemeinen Formeln IV bis XI



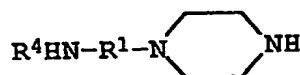
(IV)



(V)



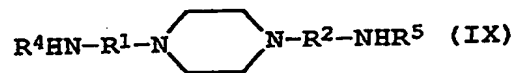
(VI)



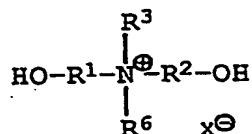
(VII)



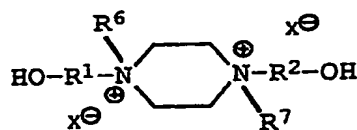
(VIII)



(IX)



(X)



(XI)

in denen

R¹ und R² C₂- bis C₈-Alkylen bedeuten,

R³, R⁶ und R⁷ für C₁- bis C₄-Alkyl, Phenyl oder C₇- bis C₁₀-Phenylalkyl stehen,

R⁴ und R⁵ Wasserstoff oder C₁- bis C₄-Alkyl bezeichnen und

X[⊖] für Chlorid, Bromid, Iodid, C₁- bis C₄-Alkylsulfat oder die halbe stöchiometrische Menge Sulfat steht, eingesetzt werden.

Die beschriebenen Polyharnstoffe sind in der Regel zumindest teilweise biologisch abbaubar.

Die beschriebenen Polyurethane und Polyharnstoffe werden außer in der Haarkosmetik als Filmbildner in Sprays, Schäumen, Festiger oder Gelen oder als Konditioner in Haarpflegespülungen oder Shampoos, auch für Cremes und im Pharmabereich als Tablettenüberzugsmittel und Tablettenbinder verwendet.

Sofern die beschriebenen Polyurethane und Polyharnstoffe als Haarbehandlungsmittel mit filmbildenden Eigenschaften verwendet werden, gelangen sie meistens in Form von wäßrigen oder ethanolischen Lösungen zur Anwendung. Der Feststoffgehalt dieser Lösungen beträgt 0,1 bis 30, vorzugsweise 1 bis 15 Gew.-% Polyurethan bzw. Polyharnstoff oder eines Salzes hiervon.

Beispiele

Allgemeine Herstellungsvorschrift

In einem Vierhalskolben, der mit Rührer, Tropftrichter, Thermometer, Rückflußkühler und Vorrichtung für das Arbeiten unter Stickstoff ausgestattet ist, werden die in der Tabelle angegebenen Verbindungen mit OH-Gruppen im Methylethylketon gelöst. Dazu wird das Reaktionsgemisch auf eine Temperatur von ca. 80°C unter Rühren erhitzt. Sobald sich alles gelöst hat, kühlt man das Reaktionsgemisch auf ca. 60°C ab und tropft unter Rühren das in der Tabelle jeweils angegebene Diisocyanat zu. Die Reaktionstemperatur steigt dabei an. Bei einer Innentemperatur von 90°C wird das Reaktionsgemisch dann solange gerührt, bis der Isocyanatgruppengehalt des Gemisches praktisch konstant bleibt. Danach kühlt man das Reaktionsgemisch auf eine Temperatur in dem Bereich von 10°C bis 20°C ab, gibt Ethanol zu und tropft bei dieser Temperatur die in der Tabelle angegebenen Verbindungen mit NH-Gruppen und gegebenenfalls Kettenverlängerer mit NH-Gruppen langsam zu. Man rührt das Reaktionsgemisch dann noch solange in diesem Temperaturbereich, bis der Isocyanatgruppengehalt auf einen konstanten Wert abgefallen ist. Sofern man keinen Kettenverlängerer zugesetzt hat, werden die restlichen Isocyanatgruppen durch Zusatz von Aminen, z. B. 2-Amino-2-methyl-1-propanol, inakti-

viert. Durch Zugabe eines Protonierungs- bzw. Quaternisierungsmittels gemäß Tabelle wird das Endprodukt hergestellt. Man destilliert den größten Teil des Methylethylketons und des Ethanol unter vermindertem Druck bei ca. 40°C ab. Das restliche Ethanol wird im Vakuumtrockenschrank bei 50°C entfernt. Man erhält nach dem Trocknen ein elastisches bis sehr hartes Produkt, das in Ethanol sowie in Wasser löslich bzw. dispergierbar ist.

Setzt man nur NH-Gruppen-haltige Verbindungen mit dem Diisocyanat um, arbeitet man gleich bei 10°C bis 20°C in Ethanol ohne Methylethylketon.

Anstelle von Ethanol kann man auch Wasser verwenden. Das als Lösemittel verwendete Methylethylketon oder Ethanol kann dann nach erfolgter Umsetzung im Vakuum bei 40°C abdestilliert werden, so daß man direkt eine wäßrige Lösung bzw. Dispersion des Polyharnstoffs mit den in der Tabelle angegebenen Eigenschaften erhält.

Die Abkürzungen in der Tabelle haben folgende Bedeutung:

MDEA:	N-Methyldiethanolamin	
MDPTA:	N-Methyldipropylentriamin	15
AEP:	2-Aminoethylpiperazin	
P(MIS—EG):	Polymilchsäure-ethylenglykol ($M_w = 500$ g/mol)	
P(IPS/ADS—VI):	Polyesterol aus Isophthalsäure, Adipinsäure und Hexandiol-(1,6) ($M_w = 1000$ g/mol)	
NPG:	Neopentylglykol	
IPDI:	Isophorondiisocyanat	20
MIS:	Milchsäure	
DES:	Diethylsulfat	
NMP:	N-Methylpyrrolidon	
l:	leicht löslich	25
disp:	dispergierbar	

Tabelle

Beispiel Nr.	Zusammensetzung [mol-Anteil] Komponenten (a), (b) und ggfs. Kettenverlängerer	Amin- zahl	Protonierungs- oder Quaterni- sierungsmittel	K-Wert (0,1-gew.-%ig in NMP)	Glasüber- gang- temperatur T _G [°C]	Löslichkeit (5 Gew.-%)	
						Ethanol	Wasser
1	MDEA [1], MDPTA [0,5], IPDI [1,5]	160	MIS [1,5]	40,4	69	1	1
2	MDPTA [0,8], Piperazin [0,2], IPDI [1]	126,3	MIS [0,8]	47,5	76	1	1
3	MDPTA [1], AEP [1], IPDI [2]	156,3	MIS [2]	45,2	82	1	1
4	P (MIS-EG) [0,2], MDPTA [0,6], AEP [0,2], IPDI [1]	103,4	MIS [0,8]	20,3	49	1	disp
5	P (IPS/ADS-VI) [0,5], NPG [2], AEP [3], MDPTA [1], IPDI [6,5]	83,6	MIS [4]	34	72	1	disp
6	P (IPS/ADS VI) [0,1], MDPTA [0,7], AEP [0,2], IPDI [1]	112	DES [0,9]	44,2	67	1	1

Um die Verwendung als Haarbehandlungsmittel zu demonstrieren, wurden folgende Formulierungen hergestellt:

A) Aerosol-Haarspray (rein ethanolisch)

Produkt gemäß Beispiel 5	2 Gew.-%	
Ethanol abs.	73 Gew.-%	5
Dimethylether	25 Gew.-%	

B) Aerosol-Haarspray (wäBrig-ethanolisch)

Produkt gemäß Beispiel 5	3 Gew.-%	
Wasser dest.	12 Gew.-%	
Ethanol abs.	60 Gew.-%	15
Dimethylether	25 Gew.-%	

C) Haarfestigerlösung (wäBrig-ethanolisch)

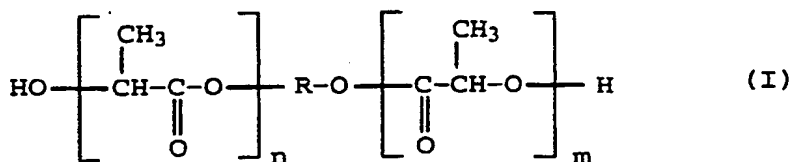
Produkt gemäß Beispiel 5	4 Gew.-%	
Wasser dest.	64 Gew.-%	
Ethanol abs.	32 Gew.-%	25

Mit der Formulierung A nach der üblichen Methode behandeltes Haar wies einen Curl-Retention-Wert von 92% und eine Biegesteifigkeit von 129 p auf. In analoger Weise mit handelsüblichen Haarfixiermitteln behandeltes Haar wiesen entsprechende Werte für die Curl Retention von 35% (mit N-Vinylpyrrolidon-Vinylacetat-Haarpolymer) und 90% (mit N-Vinylpyrrolidon-tert.-Butylacrylat-Acrylsäure-Haarpolymer) und für die Biegesteifigkeit von 59 p bzw. 69 p auf.

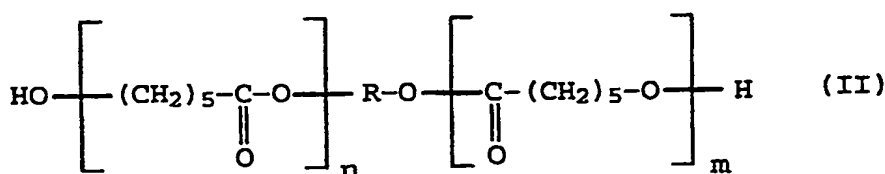
Der als Maß für die Festigungswirkung (engl. stiffness) durchgeführte Biegesteifigkeitstest wurde gemäß der Literaturstelle Parfums, cosmétiques, arômes n° 89, Octobre-Novembre 1989, 71, vorgenommen. Er wurde auch auf dem BASF-Symposium "Cosmeticon" am 10.-11. Mai 1990 in Heidelberg vorgestellt. Dieser Test gibt an, welche Kraft nötig ist, um eine mit der filmbildenden Polymerlösung behandelte Haarsträhne bis zum Bruch der Filmhaut durchzubiegen. Je größer die Kraft ist, desto höher ist die Festigungswirkung.

Patentansprüche

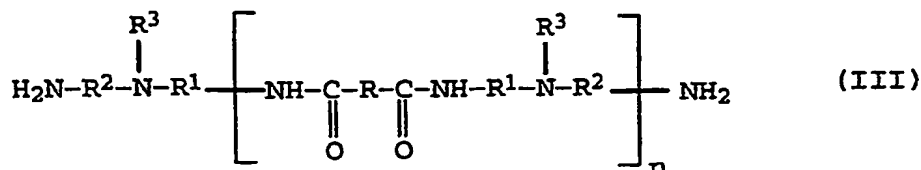
- Verwendung von kationischen Polyurethanen und Polyharnstoffen aus
 - mindestens einem Diisocyanat, welches bereits vorher mit einer oder mehreren Verbindungen, die zwei oder mehrere aktive Wasserstoffatome pro Molekül enthalten, umgesetzt sein kann, und
 - mindestens einem ein oder mehrere tertiäre, quartäre oder protonierte tertiäre Aminstickstoffatome enthaltenden Diol, primären oder sekundären Aminoalkohol, primären oder sekundären Diamin oder primären oder sekundären Triamin
 mit einer Glasübergangstemperatur von mindestens 25°C und einer Aminzahl von 50 bis 200, bezogen auf die nicht quaternisierten oder protonierten Verbindungen, oder sonstigen Salzen dieser Polyurethane und Polyharnstoffe als Hilfsmittel in kosmetischen und pharmazeutischen Zubereitungen.
- Verwendung nach Anspruch 1, wobei als Verbindungen der Gruppe a) C₂- bis C₈-Alkylendiisocyanate, C₅- bis C₁₀-Cycloalkylendiisocyanate, Phenylendiisocyanate oder (C₁- bis C₄-Alkyl)phenylendiisocyanate eingesetzt werden, welche bereits vorher mit einer oder mehreren Verbindungen aus der Gruppe der Diole, Aminoalkohole, Diamine, Polyesterole, Polyamidamine und Polyetherole mit einem zahlengemittelten Molekulargewicht von jeweils bis zu 2000 umgesetzt sein können, wobei bis zu 3 mol-% der letztgenannten Verbindungen durch Triole oder Triamine ersetzt sein und die Diole und Aminoalkohole ein oder mehrere tertiäre, quartäre oder protonierte tertiäre Aminstickstoffatome enthalten können.
- Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, wobei als mit den Diisocyanaten bereits vorher umgesetzte Verbindungen mindestens 5 mol-% eines Poly(milchsäureesterdiols) der allgemeinen Formel I



eines Poly(ε-caprolactondiols) der allgemeinen Formel II



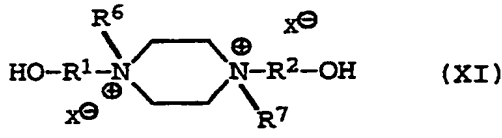
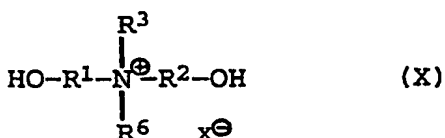
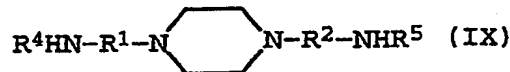
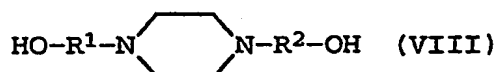
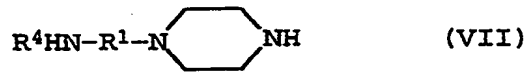
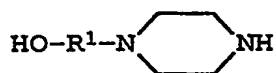
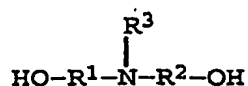
oder eines Polyamiddiamins der allgemeinen Formel III



in denen

R C₂- bis C₈-Alkylen, C₅- bis C₈-Cycloalkylen oder Phenylen bezeichnet,
R¹ und R² C₂- bis C₈-Alkylen bedeuten,
R³ für C₁- bis C₄-Alkyl, Phenyl oder C₇- bis C₁₀-Phenylalkyl steht und
n und m jeweils eine Zahl von 1 bis 30 bezeichnet,
eingesetzt werden.

4. Verwendung nach Anspruch 1, wobei als Verbindungen der Gruppe b) eine oder mehrere Verbindungen der allgemeinen Formeln IV bis XI

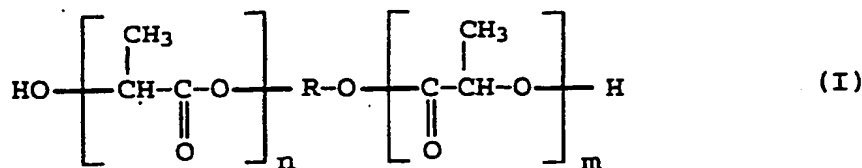


in denen

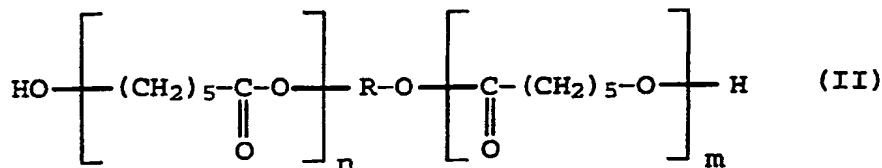
R¹ und R² C₂- bis C₈-Alkylen bedeuten,
R³, R⁶ und R⁷ für C₁- bis C₄-Alkyl, Phenyl oder C₇- bis C₁₀-Phenylalkyl stehen,
R⁴ und R⁵ Wasserstoff oder C₁- bis C₄-Alkyl bezeichnen und
X[⊖] für Chlorid, Bromid, Iodid, C₁- bis C₄-Alkylsulfat oder die halbe stöchiometrische Menge Sulfat steht,
eingesetzt werden.

5. Kationische Polyurethane und Polyharnstoffe aus

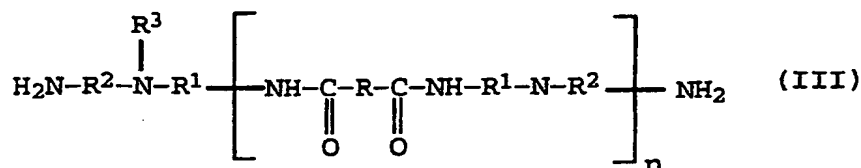
a) C₂- bis C₈-Alkylendiisocyanaten, C₅- bis C₁₀-Cycloalkylendiisocyanaten, Phenylendiisocyanaten oder (C₁- bis C₄-Alkyl)phenylendiisocyanaten, welche bereits vorher mit einer oder mehreren Verbindungen aus der Gruppe der Diole, Aminoalkohole, Diamine, Polyesterole, Polyamiddiamine und Polyetherole mit einem zahlengemittelten Molekulargewicht von jeweils bis zu 2000 umgesetzt sein können, wobei bis zu 3 mol-% der letztgenannten Verbindungen durch Triole oder Triamine ersetzt sein können, die Diole und Aminoalkohole ein oder mehrere tertiäre, quartäre oder protonierte tertiäre Aminstickstoffatome enthalten können und wobei mindestens 5 mol-% der mit den Diisocyanaten bereits vorher umgesetzten Verbindungen ein Poly(milchsäureesterdiol) der allgemeinen Formel I



ein Poly(ϵ -caprolactondiol) der allgemeinen Formel II



oder ein Polyamididiamin der allgemeinen Formel III



in denen

R C₂- bis C₈-Alkylen, C₅- bis C₈-Cycloalkylen oder Phenylen bezeichnet,

R¹ und R² C₂- bis C₈-Alkylen bedeuten,

R³ für C₁- bis C₄-Alkyl, Phenyl oder C₇- bis C₁₀-Phenylalkyl steht und

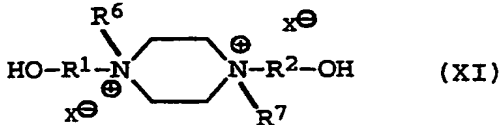
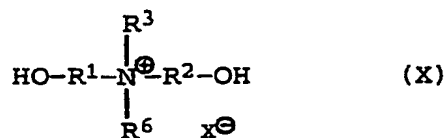
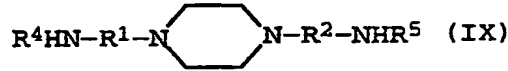
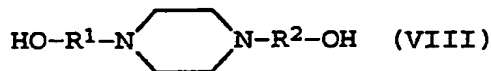
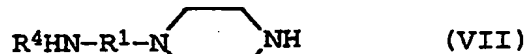
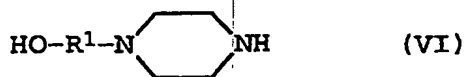
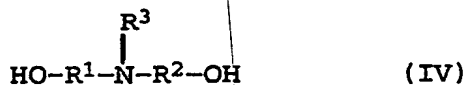
n und m jeweils eine Zahl von 1 bis 30 bezeichnet,

darstellen, und

b) mindestens einem ein oder mehrere tertiäre, quartäre oder protonierte tertiäre Aminstickstoffatome enthaltenden Diol, primären oder sekundären Aminoalkohol, primären oder sekundären Diamin oder primären oder sekundären Triamin

mit einer Glasübergangstemperatur von mindestens 25°C und einer Aminzahl von 50 bis 200, bezogen auf die nicht quaternisierten oder protonierten Verbindungen, und sonstige Salze dieser Polyurethane und Polyharnstoffe.

6. Kationische Polyurethane und Polyharnstoffe nach Anspruch 5, wobei als Verbindungen der Gruppe b) eine oder mehrere Verbindungen der allgemeinen Formeln IV bis XI



in denen

R¹ und R² C₂- bis C₈-Alkylen bedeuten,

R³, R⁶ und R⁷ für C₁- bis C₄-Alkyl, Phenyl oder C₇- bis C₁₀-Phenylalkyl stehen,

R⁴ und R⁵ Wasserstoff oder C₁- bis C₄-Alkyl bezeichnen und

X_n für Chlorid, Bromid, Iodid, C_1 - bis C_4 -Alkylsulfat oder die halbe stöchiometrische Menge Sulfat steht, eingesetzt werden.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.